

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number. **11343262 A**(43) Date of publication of application: **14.12.99**

(51) Int. Cl.

**C07C 57/055**  
**B01J 23/28**  
**C07C 51/235**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **10164234**(22) Date of filing: **28.05.98**(71) Applicant: **TOAGOSEI CO LTD**

(72) Inventor: **TO SHINRIN**  
**TAKAHASHI MAMORU**  
**HIROSE SHUNRYO**

(54) **PRODUCTION OF ACRYLIC ACID**(57) **Abstract**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing acrylic acid in high yield and high energy efficiency from acrolein by vapor phase catalytic oxidation.

**SOLUTION:** This method for producing acrylic acid comprises catalytically oxidizing acrolein with molecular oxygen at 200-350°C in the presence of a catalyst comprising a metal oxide having a metal element ratio represented by the formula:  $\text{MoV}_i\text{Sb}_j\text{A}_k$  [A is Nb or

Ta; (i) and (j) are each 0.01-1.5 and (j/i) is 0.3 to 1 and (k) is 0.001-3.0] and produced by a step (1) for reacting  $\text{V}^{+5}$  with  $\text{Sb}^{+3}$  at  $\approx 170^\circ\text{C}$  in the presence of  $\text{Mo}^{+6}$  in an aqueous medium and blowing molecular oxygen or a gas containing the oxygen into the reaction solution during the reaction or after finishing the reaction and a step (2) for adding a compound containing the above component A as a constitutional element to reaction product obtained in the step (1), uniformly mixing these components and baking the resultant mixture.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(11)特許出願公開番号

特開平11-343262

(43)公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号
C 0 7 C 57/055	
B 0 1 J 23/28	
C 0 7 C 51/235	
// C 0 7 B 61/00	3 0 0

F I		
C 0 7 C	57/055	A
B 0 1 J	23/28	Z
C 0 7 C	51/235	
C 0 7 B	61/00	3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平10-164234

(22)出願日 平成10年(1998)5月28日

(71)出願人 000003034  
東亜合成株式会社  
東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 屠 新林  
愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東  
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 高橋 衛  
愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東  
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 広瀬 俊良  
愛知県名古屋市中港区船見町1番地の1 東  
亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(54) 【発明の名称】 アクリル酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 気相接触酸化によりアクロレインからアクリル酸を高収率でかつ高エネルギー効率で製造する方法の提供。

【解決手段】 下記工程（１）および工程（２）によって製造され、かつ金属元素の割合が下記組成式（Ⅰ）で表される金属酸化物からなる触媒の存在下に、アクロレインおよび分子状酸素を温度２００～３５０℃で接触酸化させることを特徴とするアクリル酸の製造方法。

MoViSbjAk (I)

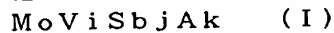
(式中、Aは、NbまたはTaである。iおよびjは、各々0.01~1.5でかつ $j/i=0.3\sim 1$ であり、またkは、0.001~3.0である。)

工程(1): 水性媒体中で、 $\text{Mo}^{+6}$ の存在下に $\text{V}^{+5}$ および $\text{Sb}^{+3}$ を $70^\circ\text{C}$ 以上の温度で反応させ、該反応の間または終了後に、反応液中に分子状酸素または該酸素を含むガスを吹き込む工程

工程(2): 前記工程(1)で得られる反応生成物に、  
上記Aを構成元素とする化合物を加えて均一に混合し、  
得られる混合物を焼成する工程

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記工程(1)および工程(2)によって製造され、かつ金属元素の割合が下記組成式(I)で表される金属酸化物からなる触媒の存在下に、アクロレインおよび分子状酸素を温度200～350℃で接触酸化させることを特徴とするアクリル酸の製造方法。



(式中、Aは、NbまたはTaである。iおよびjは、各々0.01～1.5でかつj/i=0.3～1であり、またkは、0.001～3.0である。)

工程(1)：水性媒体中で、 $\text{Mo}^{+6}$ の存在下に $\text{V}^{+5}$ および $\text{Sb}^{+3}$ を70℃以上の温度で反応させ、該反応の間または終了後に、反応液中に分子状酸素または該酸素を含むガスを吹き込む工程

工程(2)：前記工程(1)で得られる反応生成物に、上記Aを構成元素とする化合物を加えて均一に混合し、得られる混合物を焼成する工程

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸の製造方法に関するものであり、さらに詳しくは、特定の触媒を使用することにより高収率でアクリル酸を製造する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来技術】高温気相でアクロレインと酸素を接触させて、アクリル酸を製造する反応において使用される触媒としては、一般にモリブデン-バナジウム系触媒が知られている。特開平8-206504号公報においては、長期間使用しても安定して高いアクリル酸収率を維持する触媒として、 $\text{Mo-V-W-Cu-X-Y-Z}$  (xはアンチモンまたはスズ、Yはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウムまたはバリウム、Zはチタン、ジルコニウムまたはセリウムである)系複合酸化物が提案されている。具体的には、 $\text{Mo}_{12}\text{V}_6\text{W}_1\text{Cu}_{1.2}\text{Sb}_{1.2}$ 等の触媒によれば、8,000時間経過後も93～94%程度のアクリル酸収率が保たれている。

【0003】一方、特開平8-299797号公報でも、上記特開平8-206504号公報に開示されたと同様な金属からなる触媒が提案されている。同公報記載の触媒の特徴は、X線回折の $2\theta$ が $22.2 \pm 0.3^\circ$ のピーク強度が最大であるという点にあり、該触媒は、低温でも高活性でかつ機械的強度の大きいという性質を有している。例えば、 $\text{Mo}_{12}\text{V}_3\text{W}_{1.2}\text{Cu}_{1.2}\text{Sb}_{0.5}$ 等の触媒により、反応温度250℃程度で97%に達する高いアクリル酸収率が得られている。また、特公平6-9658号公報には、 $\text{Sb-Mo-V-Ni-X-Y}$  (XはSiまたはAlであり、YはCuまたはWである)系の触媒が開示されており、該触媒は、アンモ酸化およびアクロレインからアクリル酸を製造する気相接触反応の双方に適用できるとされてい

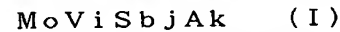
る。

【0004】しかしながら、アクロレインからアクリル酸を製造する気相接触反応において使用されていた、従来公知の触媒では、反応温度が低いためにアクロレインと酸素ガスとを長時間接触させる必要があったり、または触媒寿命が短いという問題があり、改良が望まれていた。本発明者らは、以前に、プロパンと酸素ガスの気相接触反応により、一段でアクリル酸を製造する方法について検討した際に、特定の製法によって得られる複合金属酸化物を触媒として用いることにより、アクリル酸が高収率で得られることを見出し、該触媒に関して特許出願をしている。本発明者は、さらにその後の検討によって、上記金属酸化物がアクロレインからアクリル酸を製造する気相接触反応においても触媒として有効であり、かつこれを用いると該気相接触反応をエネルギー効率の高い条件で行なうことができ、また触媒の寿命も長いことを見出した。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記工程

(1)および工程(2)によって製造され、かつ金属元素の割合が下記組成式(I)で表される金属酸化物からなる触媒の存在下に、アクロレインおよび分子状酸素を温度200～350℃で接触酸化させることを特徴とするアクリル酸の製造方法である。



(式中、Aは、NbまたはTaである。iおよびjは、各々0.01～1.5でかつj/i=0.3～1であり、またkは、0.001～3.0である。)

工程(1)：水性媒体中で、 $\text{Mo}^{+6}$ の存在下に $\text{V}^{+5}$ および $\text{Sb}^{+3}$ を70℃以上の温度で反応させ、該反応の間または終了後に、反応液中に分子状酸素または該酸素を含むガスを吹き込む工程

工程(2)：前記工程(1)で得られる反応生成物に、上記Aを構成元素とする化合物を加えて均一に混合し、得られる混合物を焼成する工程以下、本発明についてさらに詳しく説明する。

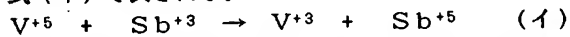
## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明においては、前記工程

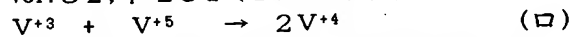
(1)および工程(2)を経て製造され、かつ金属元素の割合が前記組成式(I)で表される金属酸化物からなる触媒の存在下に、アクロレインおよび分子状酸素(以下酸素ガスという)を温度200～350℃、好ましくは220～320℃で気相接触反応させる。本発明の気相接触反応において、アクロレインおよび酸素ガス以外のガスを共存させることが好ましく、好ましいガスとしては、希釈ガスとしての不活性ガスおよび生成するアクリル酸の燃焼を抑制することが知られている水蒸気等が挙げられる。反応系に導入される各成分の好ましい割合は、アクロレイン；1～15%、分子状酸素；0.5～25%、水蒸気；0～40%および不活性ガス；20～8

0%であり、さらに好ましくは、アクロレイン；4～12%、酸素ガス；2～20%、水蒸気；3～30%および不活性ガス；50～70%である。アクロレインおよび酸素ガス等は、別々に反応器に供給して、反応器内で混合させても良いし、また予めそれらのガスを混合しておき、混合ガスとして反応器に導入しても良い。本発明においては、上記ガスが全体として、空間速度500～20,000h<sup>-1</sup>好ましくは1,000～10,000h<sup>-1</sup>で反応系に供給されることが好ましい。

【0007】次に、本発明において使用する触媒の製造方法について説明する。触媒の製造のために採用される前記工程(1)においては、Sb<sup>+3</sup>、V<sup>+5</sup>およびMo<sup>+6</sup>の三者間で、水性媒体中で70℃以上の温度で酸化還元反応が起こる。この反応を化学式で表すと、主反応は次式(イ)で表される。



この三者の反応系において、Mo<sup>+6</sup>が存在しない場合には、上記反応と並行して次の反応が起こることが知られている〔Studies in Surface Science and Catalysis Vol. 82, p 281 (1994)〕。



これに対して、Mo<sup>+6</sup>が共存する本発明においては、反応(イ)で生成したV<sup>+3</sup>が該Mo<sup>+6</sup>によって速やかにV<sup>+4</sup>に酸化される結果、反応(ロ)が抑制され、そのため使用されたV<sup>+5</sup>の大部分が反応(イ)に関与することになる。

【0008】上記酸化還元反応に用いられるV<sup>+5</sup>を構成元素とするV<sup>+5</sup>化合物としては、メタバナジン酸アンモニウムまたは五酸化バナジウムが好ましく、Sb<sup>+3</sup>を構成元素とするSb<sup>+3</sup>化合物としては、三酸化アンチモンまたは酢酸アンチモンが好ましく、またMo<sup>+6</sup>を構成元素とするMo<sup>+6</sup>化合物としては、モリブデン酸アンモニウム、酸化モリブデンまたはモリブデン酸等が挙げられ、好ましくは、水溶性である点で、モリブデン酸アンモニウムである。

【0009】酸化還元反応におけるMo<sup>+6</sup>化合物、V<sup>+5</sup>化合物およびSb<sup>+3</sup>化合物の使用割合は、目的とする触媒においてそれを構成するMo、VおよびSbの原子比が以下の組成式となる割合である。V<sup>+5</sup>化合物およびSb<sup>+3</sup>化合物の使用割合は、原子比でSb<sup>+3</sup>：V<sup>+5</sup>=(0.3～1)：1である。Sb<sup>+3</sup>の割合が、0.3未満であるとアクリル酸選択率が低く、一方1を越えるとアクロレインの転化率が低い。また、下組成式におけるiおよびjが、0.01未満であるかまたは1.5を越えると、アクリル酸製造反応においてアクロレインの転換率およびアクリル酸選択率が劣る。

MoViSbj (式中、iおよびjは0.01～1.5である。)

より好ましいiおよびjは、0.1～1である。

【0010】水性媒体における上記金属化合物の好まし

い仕込み量は、水100重量部当たり、3種の金属化合物の合計量3～30重量部である。3種の金属化合物の合計量が、30重量部を越えるとV化合物またはMo化合物の一部が不溶解物となり、酸化還元反応が不完全になり易い。上記反応は、70℃以上の加熱下でないと進行せず、好ましい反応温度は、水性媒体の沸点付近である。反応時間は、5～15時間程度が好ましい。

【0011】反応の進行度は、反応液における5価のSbを定量分析し、その量と最初に仕込んだ3価のSbの量との対比により分かる。すなわち、得られた反応液に、その液の10倍以上の1N酢酸水溶液を加えてSbのみを沈降分離させた後、沈澱物を沃化水素酸にて滴定することにより、5価のSbを定量分析できる。反応液中のMoおよびVの原子価は、電子スピン共鳴スペクトルの測定等により求められる。

【0012】本発明の工程(1)においては、前記のとおり、上記酸化還元反応液に酸素ガスまたは該酸素ガスを含むガス(酸素含有ガスと総称する)を吹き込む。酸素含有ガスの酸化還元反応液への吹き込みは、酸化還元反応の進行中または反応終了後のいずれでもよい。酸素含有ガスの吹き込み中は、反応液を攪拌することが好ましい。酸素含有ガスにおける好ましい酸素ガス濃度は、0.5vol %以上であり、さらに好ましくは、1～20vol %であり、特に好ましくは、2～15vol % (以下%と略す)である。酸素含有ガスにおける酸素ガス濃度が、0.5%未満であると、最終的に得られる触媒の活性が低いことがある。

【0013】好ましい吹き込み速度(流量)は、酸化還元反応液の反応液量に依存するが、反応液量が200ml～500ml程度であれば、3～12リットル/ Hrが好ましい。上記酸素含有ガスの反応液中への吹き込み時間は、4時間以上が好ましい。さらに好ましい吹き込み時間は、5～10時間である。酸素含有ガスの吹き込み時間が4時間未満であると、得られる触媒の活性が低いことがある。酸素含有ガスを反応液に吹き込むことにより、分子状酸素が反応液系内の他の化合物とどのような反応をするかは定かではない。しかしながら、本発明においてV<sup>+3</sup>をV<sup>+4</sup>に酸化するMo<sup>+6</sup>は、一旦Mo<sup>+5</sup>に還元され後、その一部が再びMo<sup>+6</sup>に変換していることが、反応液中のMo<sup>+5</sup>の分析結果から確認されている。上記の化学変化から、分子状酸素はMo<sup>+5</sup>を酸化していると推測される。

【0014】本発明の工程(2)においては、上記反応の反応生成物であるMo、VおよびSbを含む分散液またはその蒸発乾固物に、Nb化合物またはTa化合物を加えて均一に混合する。Nb化合物またはTa化合物としては、酸化ニオブ、ニオブ酸、酸化タンタルおよびタンタル酸等が挙げられる。Nb化合物またはTa化合物は、これらを水に分散させた形で使用しても良いが、酢酸等を併用した酢酸塩の水溶液の形で用いることがさら

に好ましい。Nb化合物またはTa化合物の使用量は、得られる触媒における金属の原子比で、Moを1としたとき、NbまたはTaが0.001~3.0となる量である。触媒におけるMoを1としたときのNbまたはTaの割合が、0.001未満であると触媒の劣化が起こり、一方3.0を越えると触媒が低活性となり、アクロレインの転換率に劣る。

【0015】上記操作によって得られる金属化合物の混合物は、必要により蒸発乾固または噴霧乾燥等の方法により乾燥した後、焼成処理を加えることにより、本発明の触媒として用いられる金属酸化物に転換される。かかる焼成は、2段階で行なうことが好ましい。すなわち、まず酸素ガスの存在下、例えば空気中等で、250~350°Cで4~10時間の加熱を行い、その後不活性ガス中で500~660°Cで1~3時間焼成を行なうことが好ましい。上記焼成により得られる金属酸化物の中の金属元素の含有量の確認は、蛍光X線分析によって行うことができる。

【0016】また、上記方法によって得られる金属酸化物は、粉末X線回折(X線源:Cu-K $\alpha$ 線)において以下の4つの回折角2 $\theta$ で大きなピークを有するという特徴がある。

2 $\theta$	相対強度
22.1	10~120
22.3	60~80
28.2	100
36.2	20~50

【0017】上記方法により得られるアクリル酸製造用触媒は、適当な粒度にまで粉碎して、表面積を増大させることが好ましく、粉碎方法としては、乾式粉碎法または湿式粉碎法のいずれの方法も使用でき、粉碎装置としては、乳鉢、ボールミル等が挙げられる。本触媒の好ましい粒度は、20 $\mu$ m以下であり、さらに好ましくは5 $\mu$ m以下である。本触媒は、無担体の状態でも使用できるが、適当な粒度を有するシリカ、アルミナ、シリカアルミナおよびシリコンカーバイド等の担体に担持させた状態で使用することもできる。以下、実施例および比較例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

#### 【0018】

【実施例1】(触媒の製造) 300mlのガラス製フラスコ内の蒸留水130ml中に、メタバナジン酸アンモニウム6.15gを加え、攪拌下で加熱溶解させた後、三酸化アンチモン6.35gおよびモリブデン酸アンモニウム30.5gを加えた。上記成分からなる混合液を360回転/分の速度で攪拌機を回転させながら、該液中に酸素ガス濃度が15%の空気/窒素の混合ガスを100ml/minの流量で吹き込みかつ92°Cに昇温して、5時間反応させた。得られた青いコロイド分散液状の分散液を室温まで冷却し、そこに酢酸13.15gおよびニオブ酸3.25gを90mlの蒸留水に溶解した

常温の水溶液を加えた。得られた混合液を30分間激しく攪拌した後、アルミナ製球状(径:3mm)担体200mlを加え、攪拌しながら蒸発乾固させた。

【0019】上記操作によって上記金属化合物を担持させたアルミナ担体を、空気中で300°Cで5時間焼成した。その後、さらに窒素ガス気流中において600°Cで2時間焼成することにより、アルミナ担体上に、目的とする金属酸化物を得た。得られた金属酸化物の原子比は、Mo/V/Sb/Nb=1.0/0.3/0.25/0.10であった。また、この金属酸化物に関するX線回折の測定結果は、2 $\theta$ が22.1、22.3、28.2および36.2の角度において比較的大きなピークが存在し、それらのピーク強度比は、87/64/100/27であった。

【0020】(アクリル酸製造試験) 上記触媒30mlを18mm $\phi$ の石英製の反応管に充填した。反応管は270°Cに加熱し、そこにアクロレイン4.5%、酸素ガス7.1%、窒素ガス63.4%および水蒸気25%からなる混合ガスをSV=4000/hrの速度(接触時間0.9秒間)で供給することにより、アクリル酸を合成した。アクロレインの転化率は99.2%、アクリル酸収率は98.6%、そしてアクリル酸への選択率は99.3%であった。なお、転化率、選択率および収率は、以下の計算式によって算出した(いずれもモル数により計算)。

・アクロレイン転化率(%)=(供給アクロレイン-未反応アクロレイン)/供給アクロレイン

・アクリル酸選択率(%)=生成アクリル酸/(供給アクロレイン-未反応アクロレイン)

・アクリル酸収率(%)=アクロレイン転化率 $\times$ アクリル酸選択率

#### 【0021】

【実施例2】触媒を製造するための工程(1)において、酸素ガスの濃度が4%の空気と窒素ガスの混合ガスを100ml/分の流量で金属化合物の水性分散液中に吹き込むこと以外は、すべて実施例1と同様にして製造した触媒を使用し、反応温度を300°Cとすること以外はすべて実施例1と同じ条件でアクリル酸の製造を行なった。その結果、アクロレインの転化率は99.0%、アクリル酸収率は91.1%、またアクリル酸への選択率は92%であった。

#### 【0022】

【実施例3】触媒を製造するための工程(1)において、酸素ガスの濃度が20%の空気と窒素ガスの混合ガスを100ml/分の流量で金属化合物の水性分散液中に吹き込むこと以外は、すべて実施例1と同様にして製造した触媒を使用し、反応温度を280°Cとすること以外はすべて実施例1と同じ条件でアクリル酸の製造を行なった。その結果、アクロレインの転化率は99.3%、アクリル酸収率は96.5%、またアクリル酸への

選択率は97.2%であった。

【0023】

【比較例1】触媒を製造するための工程(1)において、酸素含有ガスを水性分散液中に吹き込まずに、各成分混合液を92℃に12時間維持した以外、すべて実施例1と同様にして触媒を製造した。以下、反応温度を310℃とすること以外はすべて実施例1と同じ条件でアクリル酸の製造を行なった結果、アクロレインの転化

率は99.6%、アクリル酸収率は75.7%、またアクリル酸への選択率は76.2%であった。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、アクロレインからアクリル酸が高収率で合成でき、しかも供給ガスの空間速度を速くでき、また併用する水蒸気の割合を少なくできるために、アクリル酸を製造するときのエネルギー効率が